

Method for protecting glass substrat surfac sPatent Number: ☐ EP1029831Publication
date: 2000-08-23Inventor(s): BERNDT ANDREAS DR (DE); BUERKLE ROLAND DR (DE); SCHLATTERBECK DIRK
DR (DE); WALTHER MARTEN DR (DE); MAUCH REINER DR (DE); WEBER ANDREAS
DR (DE)

Applicant(s): SCHOTT GLAS (DE); ZEISS STIFTUNG (DE)

Requested
Patent: ☐ DE19906333Application
Number: EP20000100898 20000118Priority Number
(s): DE19991006333 19990216IPC
Classification: C03C17/32; C03C17/34EC
Classification: C03C17/00B2, C03C17/32, C03C17/32E, C03C17/34BEquivalents: CN1268491, ☐ JP2000239046Cited
Documents: US4053666; FR2543514; US5550182; JP59030735; JP10226537

Abstract

A process to deposit a removable coating, having at least a polyvinyl alcohol layer, onto a glass substrate, preferably a protective layer for display glass, is claimed. The polyvinyl alcohol has an average mol. wt. of 55,000 g/mol and a degree of hydrolysis of at least 95%. Independent claims are included for: (i) a display glass that is not polished before, during or after transport and/or further processing; and (ii) an electronic device comprising the display glass.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



2u P 15279

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 06 333 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 03 C 17/32
C 03 C 17/38

②1 Aktenzeichen: 199 06 333.8
②2 Anmeldetag: 16. 2. 1999
④3 Offenlegungstag: 17. 8. 2000

DE 199 06 333 A 1

⑦1 Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

⑦4 Vertreter:
Fuchs, Mehler, Weiß, 65189 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:
Weber, Andreas, Dr., 55124 Mainz, DE; Mauch,
Reiner, Dr., 55218 Ingelheim, DE; Bürkle, Roland,
Dr., 55268 Nieder-Olm, DE; Berndt, Andreas, Dr.,
26121 Oldenburg, DE; Schlatterbeck, Dirk, Dr.,
55118 Mainz, DE; Walther, Marten, Dr., 55270
Engelstadt, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 195 48 586 A1
DE 41 34 816 A1
Patent abstracts of Japan, Datenbank JAPIO auf
STN sowie Datenbank WPIDS auf STN, JP
59030735 A;
Patent abstracts of Japan, Datenbank JAPIO auf
STN, JP 57098571 A;
Patent abstracts of Japan, Datenbank JAPIO auf
STN sowie Datenbank WPIDS auf STN und
Datenbank
CA auf STN, JP 59 091159 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Schützen der Oberfläche von Glassubstraten

⑤7 Bei der Herstellung von Glassubstraten, insbesondere für Displaygläser, kommt es durch Bearbeitung und Transport hervorgerufene Kratzer oft zu Glasbruch und nicht akzeptablen Oberflächenbeschädigungen. Es ist ein Verfahren zum effizienten Schutz bei allen Bearbeitungsschritten sowie dem Transport von Nöten, das dabei kostengünstig ist und eine sehr hohe Oberflächengüte des Endproduktes gewährleistet.

Bei dem neuen Verfahren wird auf das Glassubstrat mindestens eine Polymerschuttschicht auf der Basis von Polyvinylalkohol oder ein Polymer, das in polaren organischen Lösungsmitteln löslich ist, aufgetragen. Diese Schicht kann durch Waschen in Wasser oder polaren organischen Lösungsmitteln rückstandslos entfernt werden.

Herstellung von Glassubstraten, insbesondere Displaygläser.

DE 199 06 333 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Anbringung von wiederablösbaren, mindestens einschichtigen Beschichtungen aus Polymeren auf Glassubstraten, insbesondere Displaygläser, als Schutzschicht sowie Displaygläser und ein Displayglas aufweisendes elektronisches Gerät.

Bei der Herstellung von Glassubstraten, insbesondere für Displaygläser, kommt es zu massiven Ausbeuteproblemen, da die Glassubstrate infolge von Bearbeitung und Transport Defekte in Form von Kratzern und Partikeln aufweisen. Diese Kratzer können außerdem Glasbruch induzieren, der sich verheerend auswirkt, wenn er während eines Prozeßschrittes auftritt, da der Prozeß unterbrochen werden muß, um die Maschinen von jeglichen Splittern zu reinigen, die sonst weitere Kratzer verursachen würden.

Beim Ritzten und Ablängen werden Glaspartikel frei, die sich auf die Glasoberfläche legen und dort als abrasive Partikel während des weiteren Transports und der Bearbeitung zu Kratzern auf der Oberfläche führen. Auch die nach der Vereinzelung der Substrate erfolgende Kantenbearbeitung führt zur Belastung der Glasoberfläche mit Glaspartikeln, die wiederum als Abrasivkörper wirken. Außerdem wird bei der Kantenbearbeitung zum Kühlen und zum Abtransport von Schleiflösung ein Hochdruckwasserstrahl auf die Kanten gerichtet.

Bekannt sind Verfahren, bei denen beidseitig Polymerfolie auflaminiert wird. Derartige Verfahren haben mehrere Nachteile. Die Schutzfolie kann erst nach dem Zuschneiden des Glases appliziert werden und kann daher nur während des Transports und bei der Kantenbearbeitung schützen. Bei der Kantenbearbeitung passiert es, daß die Folie sich an den Kanten teilweise abhebt und sich darunter Schleifschlamm ansammelt und das Glas beschädigt wird. Außerdem tritt insbesondere bei dünnem Glas infolge der notwendigen Abzugskraft zur Entfernung der Folie vermehrt Glasbruch auf.

Für die Auflaminierung der Polymerschuttfolie werden Klebstoffe benötigt, die sich nicht immer rückstandsfrei entfernen lassen. Die Glasoberfläche muß also unter Umständen nachpoliert werden, um die erforderliche Güte zu erhalten. Das Nachpolieren geschieht hauptsächlich mechanisch und entfernt zwar die Klebstoffrückstände, führt aber auf mikroskopischer Ebene nicht zu optimaler Oberflächengüte, wie sie z. B. für Displaygläser und optische Spezialgläser erwünscht wäre, da durch den Poliervorgang winzige Kratzer erzeugt werden. Ein gravierender Nachteil ist auch der hohe Ausschuß durch Glasbruch beim Polieren.

Aus der Offenlegungsschrift DE 36 15 277 A1 ist ein Verfahren bekannt, mit dem Flachglas mit einem kratzfesten Splitterschutzüberzug versehen wird. Unmittelbar nach der Herstellung wird innerhalb der Kühlstrecke Kunststoffpulver aufgetragen, das auf dem Glasband aufschmilzt. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität werden eine Grundschicht und eine kratzfestere Deckschicht aufgebracht. Die auf diese Weise hergestellte Splitterschutzschicht läßt sich nicht wieder entfernen. Zudem erhält man keine Oberflächengüte, die für Displays hinreichend ist.

Die Offenlegungsschrift JP-H 10226537 beschreibt ein Verfahren, bei dem ein wasserlöslicher Schutzfilm aufgetragen wird, der das Glas nicht angreift (also keine Alkalisalze enthält) und gegen Feuchtigkeit resistent ist. Für den Schutzfilm werden Polyvinylalkohollösungen in Wasser verwendet, wobei die Polyvinylalkohole eine mittlere Molekülmasse von höchstens 51.600 g/mol, vorzugsweise unter 25.800 g/mol, haben und teilweise hydrolysiert sind, vorzugsweise zwischen 55% und 85%. Begründet werden die oberen Grenzen damit, daß bei höheren mittleren Molekülmassen sowie bei Hydrolysegraden ab etwa 95% die Was-

serlöslichkeit drastisch abnehme. Bei geringeren Hydrolysegraden hingegen nehme die Wasserlöslichkeit mit dem Hydrolysegrad zu. Dieser Schutzfilm aus Polyvinylalkohol mit einer mittleren Molekülmasse von weniger als ca. 50.000 g/mol und einem Hydrolysegrad zwischen 55% und 85% ist schon ab 30°C sehr gut wasserlöslich. Ein derartiger Polyvinylalkoholschutzfilm löst sich bei der Kantenbearbeitung in kürzester Zeit auf.

Aus der Patentschrift BE 714347 ist ein weiteres Verfahren auf der Basis eines wasserlöslichen Polymerschuttfilms bekannt. In diesem Verfahren handelt es sich um eine Mischung aus Hydroxyethylzellulose und Dialdehyd in Wasser oder aus Polyvinylalkohol und Dialdehyd in Wasser. Der Dialdehyd hat die Wirkung eines Vernetzers, der den Schutzfilm quellbar macht und die Haftung des Schutzfilms auf dem Glas verringert. Durch die Beimischung eines Dialdehyds wird die Wasserlöslichkeit der Polymerschuttschicht eingestellt. Über den Polymerisationsgrad der bevorzugten Polyvinylalkohole wird keine Aussage gemacht. Der Hydrolysegrad sollte bei 85% oder höher liegen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Schutzfilme aus solchen Polymeren sich bei der Kantenbearbeitung ablösen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem die Oberfläche von Glassubstraten von der Herstellung bis zur Endstufe der Bearbeitung, insbesondere der nassen Kantenbearbeitung, und bei allen dazwischenliegenden Transporten vor einem Zerkratzen und Abrasivkörpern geschützt wird, das mit möglichst wenigen Prozeßschritten auskommt, mit dem der Ausschuß minimiert wird und die höchstmögliche Oberflächengüte des Endproduktes gewährleistet.

Es ist auch Aufgabe der Erfindung, ein Displayglas zu finden, das bei geringen Herstellungskosten eine exzellente Oberflächengüte aufweist, bzw. ein elektrisches Gerät, das ein derartiges Displayglas aufweist.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß durch die Verfahren gemäß den Patentansprüchen 1 und 6 sowie durch Displaygläser mit den kennzeichnenden Merkmalen der Patentansprüche 25 und 26 und ein elektronisches Gerät mit dem kennzeichnenden Merkmal des Patentanspruches 27 gelöst.

Bei dem ersten Verfahren wird mindestens eine Schicht aus Polyvinylalkohol auf das Glassubstrat aufgebracht. Der Polyvinylalkohol hat eine mittlere Molekülmasse ≥ 55.000 g/mol und einen Hydrolysegrad $\geq 95\%$. Die so entstehende mindestens eine wiederablösbare Schicht ist nur schwer kaltwasserlöslich und widersteht daher der nassen Kantenbearbeitung. Je nach Bedarf wird dabei das Glassubstrat beidseitig oder nur einseitig beschichtet.

Die Beschichtung läßt sich durch Waschen mit Wasser mit einer Temperatur von 50°C und höher, insbesondere 60°C und höher, bevorzugt 70°C und höher und besonders bevorzugt 80°C und höher, entfernen. Je höher die Wassertemperatur desto schneller läßt sich die Beschichtung entfernen. Der pH-Wert ist dabei in den Grenzen der Glasbeständigkeit beliebig einstellbar. Sowohl ein saurer als auch ein basischer pH-Wert ist zur schnellen Entfernung der Beschichtung geeignet.

Durch die mindestens eine Polyvinylalkoholschicht wird die ursprüngliche Oberflächengüte der Glassubstratoberfläche durch den gesamten Bearbeitungsprozeß hindurch und bei möglichen Transporten bewahrt. Das Entfernen durch Waschen mit Wasser der mindestens einen Polyvinylalkoholschicht ist einerseits sehr schonend, so daß selbst bei sehr dünnen Gläsern der Glasbruch gering ausfällt und andererseits sehr gründlich, da die mindestens eine Polymerschicht vollständig entfernt wird.

Durch ein zusätzliches Nachpolieren würde die Oberflächengüte durch mikroskopische Kratzer verringert werden

und der Ausschuß durch Glasbruch erhöht werden. Das Nachpolieren entfällt daher bei nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gläsern.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, für die Beschichtung Polyvinylalkohole mit mittleren Molekulargewichten ≥ 100.000 g/mol, besonders bevorzugt ≥ 150.000 g/mol, zu verwenden.

Ebenso hat sich als vorteilhaft erwiesen, Polyvinylalkohole mit Hydrolysegraden $\geq 97,5\%$ zu verwenden.

Die Wasserlöslichkeit bei Zimmertemperatur von Polyvinylalkohol mit hohen mittleren Molekulmassen und sehr hohem Hydrolysegrad ist zwar extrem schlecht (quasi unlöslich), die Wasserlöslichkeit bei hohen Temperaturen hingegen ist sehr gut. Dadurch eignen sich diese sehr hochpolymerisierten Polyvinylalkohole ausgezeichnet dazu, die Glassubstratoberfläche auch bei dem Bearbeitungsschritt der nassen Kantenbearbeitung zu schützen, bei dem zum Kühlen und Abtransport der Schleiflösung ein kalter (d. h. Umgebungstemperatur) Hochdruckwasserstrahl auf die Kante gerichtet wird.

Verfahrenstechnisch vorteilhaft ist es, zum Aufbringen des Polyvinylalkohols wäßrige Lösungen von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, zu verwenden.

Bei dem zweiten Verfahren wird mindestens eine Schicht aus einem Polymer auf das Glassubstrat aufgebracht, das in polaren organischen Lösungsmitteln lösbar ist. Bevorzugt werden dabei polare organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Ketone oder Ester, die zu geringen Preisen in großen Mengen handelsüblich sind. Bei dem Polymer für die Beschichtung handelt es sich vorteilhafterweise um Polyacrylat oder Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat-Copolymer oder Polyvinylcaprolactam.

Diese Polymerbeschichtung wird vorzugsweise mit einem Alkohol, einem Keton oder einem Ester bzw. einer wäßrigen Lösung eines dieser organischen Lösungsmittel wieder entfernt. Besonders bevorzugt werden dabei Isopropanol oder Ethanol oder wäßrige Lösungen derselben.

Durch die mindestens eine Polymerschicht wird wie auch bei der Polyvinylalkoholbeschichtung die ursprüngliche Oberflächengüte der Glassubstratoberfläche durch den gesamten Bearbeitungsprozeß hindurch und bei möglichen Transporten bewahrt. Das Entfernen durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln oder wäßrigen Lösungen derselben der mindestens einen Polymerschicht ist einerseits sehr schonend, so daß selbst bei sehr dünnen Gläsern der Glasbruch gering ausfällt, und andererseits sehr gründlich, da die mindestens eine Polymerschicht vollständig entfernt wird.

Auch in diesem Verfahren würde durch ein zusätzliches Nachpolieren die Oberflächengüte durch mikroskopische Kratzer verringert werden und der Ausschuß durch Glasbruch erhöht werden. Das Nachpolieren entfällt daher bei nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Gläsern.

Bei beiden Verfahren wird die mindestens eine Polymerschicht vorzugsweise direkt nach der Herstellung des Glassubstrates auf dasselbe aufgebracht, um die Oberflächengüte der Herstellung zu konservieren, bevor noch irgendwelche Abrasiv- oder Schmutzpartikel diese mindern können. Das Aufbringen kann dazu direkt am Glaszug stattfinden.

Je nach zu durchlaufenden Prozeßschritten und Aufbringemethoden wird die Dicke der mindestens einen Polymerschicht zwischen 0,1 bis 100 μm eingestellt. Als besonders vorteilhaft haben sich Schichtdicken von 1 bis 15 μm erwiesen.

Bezüglich des Aufbringens gibt es diverse Möglichkeiten. Drei bevorzugte Aufbringverfahren sind das Tauchen, das Walzen und das Sprühen. Das Tauchen eignet sich für

Gläser, die bereits angeschnitten sind. Das Walzen ist besonders gut für dicke Schichten geeignet. Das Sprühen hingegen wird vorzugsweise für dünne Schichten angewendet und speziell für Gläser, die höchste Oberflächengüte aufweisen sollen und daher noch am Glaszug beschichtet werden. Zudem geschieht das Sprühen berührungslos, so daß die Kontamination der Glassubstratoberfläche möglichst gering gehalten wird. Vorteilhafterweise wird dazu das High Volume Low Pressure (HVLP)-Verfahren verwendet, um möglichst homogene Filme zu erhalten und den Overspray, d. h. den überschüssigen Sprühnebel, möglichst gering zu halten.

Sofern das Glasband nicht im warmen Zustand (z. B. 90°C) beschichtet wird, muß der Trocknungsprozeß unterstützt werden. Hierzu kann einerseits die Infrarotstrahlung, andererseits Heißluft eingesetzt werden. Beiden Verfahren ist gemeinsam, daß das Glas auf eine Temperatur von ca. 150°C aufgeheizt wird. Höhere Temperaturen können zu einer Modifikation der Schutzschicht bzw. des Glases führen. Geringere Temperaturen verringern die Trocknungsgeschwindigkeit.

Beim Infrarottrocknen wird das Glas mittels Strahlung erwärmt. Als besonders geeignet hat sich insbesondere Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 3 und 10 μm erwiesen, wie diese z. B. von Gasdunkelstrahlern erzeugt wird. Alternativ ist auch der Einsatz von elektrischen Heizstrahlern möglich.

Beim Heißlufttrocknen wird das Glasband beidseitig mit heißer Luft beaufschlagt. Die Anlage kann auch als Schwebetrockner ausgeführt werden, so daß das Glasband durch die Luftströmung in der Schwebe gehalten wird und den Trockner daher berührungslos durchfährt.

Soll die Beschichtung in kürzester Zeit wieder entfernt werden, bietet es sich als vorteilhaft an, das Waschen mit Ultraschall zu unterstützen. Dabei pflanzen sich die Schallwellen in der Waschflüssigkeit fort und lösen die Beschichtung mechanisch ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird genau eine Polymerschicht auf die schützende Glassubstratoberfläche aufgebracht, die je nach Verfahren auf der Basis von Polyvinylalkoholen ist oder von einem Polymer, das in einem polaren organischen Lösungsmittel löslich ist. Dadurch wird der Aufwand und damit auch die Kosten für diesen Prozeßschritt gering gehalten.

In besonderen Fällen, in denen die Anforderungen an die Schutzbeschichtung hoch sind, werden vorteilhafterweise mindestens zwei Polymerschichten aufgebracht, die sich in ihrer Löslichkeit dahingehend unterscheiden, daß die direkt auf dem Glassubstrat aufgetragene Schicht löslicher als die darüberliegende ist.

In einer bevorzugten Ausführung wird auf das Glassubstrat erst eine Schicht auf Polyvinylalkoholbasis aufgetragen und darüber eine Schicht aus beispielsweise Polyacrylat. Dies hat den Vorteil, daß die Oberflächenbeschichtung gegen Wasser und Feuchtigkeit sehr resistent ist, aber sowohl für das Auftragen wie auch für das Abwaschen der Beschichtung bedeutend weniger organische Lösungsmittel benötigt werden, als wenn man eine gleichdicke Schicht nur aus Polyacrylat oder einem ähnlichen wasserunlöslichen Polymer hätte und somit die Umwelt geringer belastet wird.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf Displaygläser, die zu keinem Zeitpunkt poliert worden sind, sowie elektronische Geräte, die mit eben solchem Displayglas ausgestattet sind. Außerdem erstreckt sich die Erfindung auf Displayglas, dessen Beschichtung mit polaren organischen Lösungsmitteln oder Wasser einer Temperatur $\geq 50^\circ\text{C}$ oder wäßrigen Lösungen von polaren organischen Lösungsmitteln entfernt werden kann.

Zur Erläuterung folgt ein schematisches Beispiel für ei-

nen Prozeß der Displayglasherstellung und -bearbeitung mit integrierten erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren. Dieser Prozeß umfaßt die Schritte Glasheißfertigung, Sprühauftrag der Schutzschicht, Trocknung der Schutzschicht (illustriert durch Fig. 1), Zuschnitt, Verpackung (illustriert durch Fig. 2), Transport, Entpacken, Kantenbearbeitung (illustriert durch Fig. 3), Entschichtung (illustriert durch Fig. 4) und das Verpacken und Liefern der Displaygläser.

Wie in Fig. 1 dargestellt, wird erst das Glas selbst an einem Downdraw-Glaszug gefertigt. Dabei kommt das Glasband 12 vertikal nach unten aus dem Ziehschacht 11 heraus und wird sofort in einem Beschichtungsmodul 13 weitergeleitet, in dem das Glasband 12 durch Sprühen beschichtet wird und die aufgebrauchte Schutzschicht auch sofort getrocknet wird. Während des Durchlaufes durch das Beschichtungsmodul 13 wird das Glasband 12 durch eine Umlenkeinheit 14 derart umgelenkt, daß das Glasband 12 horizontal aus dem Beschichtungsmodul 13 austritt und somit auf einem Auslegetisch 15 abgelegt werden kann.

Daraufhin folgt der Schnitt des Schneidens, bei dem zum einen die fertigungsbedingten Borten abgeschnitten werden, zum anderen das Glasband in einzelne Platten geschnitten wird.

Die wie bisher beschrieben erhaltenen Glasscheiben 22 werden nun zwecks Transport an einen anderen Standort verpackt (s. Fig. 2). Dazu werden die einzelnen beschichteten Glasscheiben 22 auf zwei Grundplatten 23a,b gestapelt, eine Deckplatte 24 darübergelegt und der gesamte Stapel zum zusätzlichen Schutz gegen Feuchtigkeit und Schmutzpartikel in metallisierte LDPE (Low Density Polyethylen)-Folie 21 verpackt.

Am Bestimmungsort angekommen, werden die Glasscheiben wieder ausgepackt und wie in Fig. 3 dargestellt, an den Kanten bearbeitet. Dazu wird jede beschichtete Glasscheibe 32 durch sich gegensinnig drehende Schleifräder 31 geführt. Zum Kühlen und Abtransportieren der Schleiflösung werden zwei Wasserstrahlen 33 auf die Kanten gerichtet, die gerade abgeschliffen werden. Das Schleifen an sich dient u. a. dem Stabilisieren der Glasscheibe 32 gegen Glasbruch und zur Erleichterung der Handhabung bei der Displayherstellung.

Vor dem Verpacken und Ausliefern wird die Glasscheibe 42 noch entschichtet (s. Fig. 4). Dazu wird sie in ein mit Flüssigkeit gefülltes Ultraschallbecken 41 getaucht, um die Schutzschicht von der nun fertigen Displayglasscheibe 42 abzuwaschen.

Konkrete Beispiele zum erfindungsgemäßen Be- und Entschichten werden im folgenden vorgestellt:

Beispiel 1 Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 60.000 g/mol) als Sprühlösung

Beispiel 2 Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 150.000 g/mol) als Sprühlösung

Beispiel 3 Verwendung einer Polyvinylcaprolactamlösung als Sprühlösung

Beispiel 4 Verwendung einer Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylacetatcopolymer-Lösung als Sprühlösung

Beispiel 5 Verwendung einer organischen Polyacrylatlösung als Sprühlösung

Beispiel 6 Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 130.000 g/mol) als Walzlösung

Beispiel 7 Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 150.000 g/mol) als Walzlösung

Beispiel 8 Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 150.000 g/mol) als Tauchlösung

1. Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 60.000 g/mol) als Sprühlösung

Verwendet wird ein Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von ca. 60.000 g/mol (auch in den folgenden Beispielen mit Gel-Permeation-Chromatographie gemessen) und einem Hydrolysegrad von 98%. Dieser besitzt in 4%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 10 ± 1 mPa · s (wenn nicht anders angegeben, auch in den folgenden Beispielen mit Kugelfallviskosimeter nach DIN 53015 gemessen). Für die Verarbeitung wird eine 10%ige Lösung eingesetzt. Diese wird folgendermaßen hergestellt. 1 Gewichtsanteil Polymerpulver wird in 9 Teile kaltes deionisiertes Wasser eingetragen. Die Suspension wird unter Rühren im Wasserbad auf > 90°C bis zum vollständigen Lösen erwärmt. Nachdem sich alles gelöst hat, wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die beidseitige Beschichtung auf AF 37 Glas (alkalifreies Displayglas mit thermischem Ausdehnungskoeffizienten von 37) der Dicke 0,4 mm erfolgt durch Versprühen der auf 70°C erwärmten Lösung nach dem HVLP-Verfahren mit 70°C warmer Luft direkt am kalten Ende des Downdraw-Glaszuges bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1,5 m/min. Der Düsendurchmesser liegt bei 0,7 mm, der Druck der Zerstäuberluft bei 5,5 bar. Die Polymerlösung wird mit einem Druck von 0,5 bar der Düse zugeführt mit einem Durchfluß von 16 ml/min bei einer zu besprühenden Glasbandbreite von 1 m.

Getrocknet wird durch Heißluft, um eine schnelle Trocknung (< 60 s) zu erreichen. Bei diesem Trocknungsverfahren wird das Glasband beidseitig mit heißer Luft beaufschlagt. Die Trockneranlage kann auch als Schwebetrockner ausgeführt werden, so daß das Glasband durch die Luftströmung in der Schwebe gehalten wird und den Trockner daher berührungslos durchfährt. Die Schichtdicke beträgt zwischen 5 und 6 µm. In der Kantenbearbeitung werden die Scheiben mehrere Minuten lang kaltem Wasser ausgesetzt, das im Kantenbereich mit einem Strahl von ca. 2 bar Druck auf die Scheibe gelangt und die ganze Oberfläche überspült. Die Entschichtung erfolgt durch Waschen der Scheibe direkt nach der Kantenbearbeitung in heißem deionisiertem Wasser (5 min, 80°C, Ultraschallunterstützung).

2. Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 150.000 g/mol) als Sprühlösung

Verwendet wird ein Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von ca. 150.000 g/mol und einem Hydrolysegrad von 99%. Dieser besitzt in 4%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 28 ± 1 mPa · s. Für die Verarbeitung wird eine 5%ige Lösung eingesetzt. Diese wird folgendermaßen hergestellt. 1 Gewichtsanteil Polymerpulver wird in 19 Teile kaltes deionisiertes Wasser eingetragen. Die Suspension wird unter Rühren im Wasserbad auf > 90°C bis zum vollständigen Lösen erwärmt. Nachdem sich alles gelöst hat, wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die beidseitige Beschichtung auf AF 37 Glas (Dicke 0,7 mm) erfolgt durch Versprühen der auf 70°C erwärmten Lösung nach dem HVLP-Verfahren mit 70°C warmer Luft direkt am kalten Ende des Downdraw-Glaszuges bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1,5 m/min. Der Düsendurchmesser liegt bei 0,9 mm, der Druck der Zerstäuberluft bei 5,5 bar. Die Polymerlösung wird mit einem Druck von 0,4 bar der Düse zugeführt mit einem Durchfluß von 16 ml/min bei einer zu besprühenden Glasbandbreite von 1 m.

Getrocknet wird durch die Bestrahlung mit Gasinfrarot-Strahlern, um eine schnelle Trocknung (< 60 s) zu erreichen. Hierbei wird das Glas mittels Strahlung erwärmt. Als beson-

ders geeignet hat sich insbesondere Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 3 und 10 μm erwiesen, wie er z. B. von Gasdunkelstrahlern erzeugt wird. Alternativ ist auch der Einsatz von elektrischen Strahlern möglich. Die Schichtdicke beträgt zwischen 5 und 6 μm . In der Kantenbearbeitung werden die Scheiben mehrere Minuten lang kaltem Wasser ausgesetzt, das im Kantenbereich mit einem Strahl von ca. 2 bar Druck auf die Scheibe gelangt und die ganze Oberfläche überspült, wobei die Schicht vollständig erhalten bleibt. Die Entschichtung erfolgt durch Waschen der Scheibe in wäßrigen Medien direkt nach der Kantenbearbeitung in heißem deionisiertes Wasser mit $\text{pH} = 5$, eingestellt mit Zitronensäure (5 min, 60°C, US-Unterstützung).

3. Verwendung einer Polyvinylcaprolactamlösung als Sprühlösung

Verwendet wird eine 20%ige Polyvinylcaprolactamlösung in Ethanol. Die mittlere Molmasse des Polyacrylats beträgt ca. 100.000 g/mol. Die Viskosität einer 20%igen Lösung beträgt 50 bis 120 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (Brookfield LVT bei 23°C und 60 Upm); Die beidseitige Beschichtung des AF 37 Glases (Dicke 0,8 mm) erfolgt durch Versprühen der Lösung bei Raumtemperatur nach dem HVLP-Verfahren direkt am kalten Ende des Downdraw-Glaszuges bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1,5 m/min. Die beidseitige Beschichtung auf AF 37 Glas (Dicke 0,4 mm) erfolgt durch Versprühen der auf 40°C erwärmten Lösung nach dem HVLP-Verfahren mit 40°C warmer Luft direkt am kalten Ende des Downdraw-Glaszuges bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1,5 m/min. Der Düsendurchmesser liegt bei 0,7 mm der Druck der Zerstäuberluft bei 5,0 bar. Die Polymerlösung wird mit einem Druck von 0,45 bar der Düse zugeführt mit einem Durchfluß von 18 ml/min bei einer zu besprühenden Glasbandbreite von 1 m.

Die Trocknung erfolgt im Luftstrom innerhalb von 30 s. Die Schichtdicke beträgt zwischen 5 und 6 μm .

In der Kantenbearbeitung werden die Scheiben mehrere Minuten lang kaltem Wasser ausgesetzt, das im Kantenbereich mit einem Strahl von ca. 2 bar Druck auf die Scheibe gelangt und die ganze Oberfläche überspült. Die Schutzschicht wird leicht angelöst, bleibt ansonsten aber unbeeinflusst.

Die Entschichtung erfolgt durch Waschen der Scheibe in einem Gemisch von Ethanol/Wasser im Volumenverhältnis 7 : 3 bei 40°C mit Ultraschallunterstützung bei einer Dauer von 8 min.

4. Verwendung einer Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylacetat-copolymer-Lösung als Sprühlösung

Verwendet wird eine 20%ige Lösung eines Copolymers aus Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat (3 : 7, Viskosität ca. 55 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ bei 23°C) in Isopropanol. Die beidseitige Beschichtung des AF 37 Glases (Dicke 0,8 mm) erfolgt durch Versprühen der Lösung bei Raumtemperatur nach dem HVLP-Verfahren direkt am kalten Ende des Downdraw-Glaszuges bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1,5 m/min. Der Durchmesser der Sprühdüse liegt bei 0,7 mm, der Druck der Zerstäuberluft bei 6 bar. Die Polymerlösung wird mit einem Druck von 0,4 bar der Düse zugeführt mit einem Durchfluß von 18 ml/min bei einer zu besprühenden Glasbandbreite von 1 m.

Die Trocknung erfolgt im Luftstrom innerhalb von 30 s. Die Schichtdicke beträgt zwischen 5 und 6 μm .

In der Kantenbearbeitung werden die Scheiben mehrere Minuten lang kaltem Wasser ausgesetzt, das im Kantenbereich mit einem Strahl von ca. 2 bar Druck auf die Scheibe

gelangt und die ganze Oberfläche überspült. Die Schutzschicht bleibt unbeeinflusst.

Die Entschichtung erfolgt durch Waschen der Scheibe in einem Gemisch aus gleichen Teilen Isopropanol und Wasser bei 30°C mit Ultraschallunterstützung bei einer Dauer von 5 min.

5. Verwendung einer organischen Polyacryatlösung als Sprühlösung

Verwendet wird eine 35%ige Lösung in Polyacryatlösung in Ethanol. Die Lösung besitzt bei 23°C eine Auslaufzeit von 12 s (DIN 53211). Die beidseitige Beschichtung des AF Glases (Dicke 0,8 mm) erfolgt durch Versprühen der Lösung bei Raumtemperatur nach dem HVLP-Verfahren direkt am kalten Ende des Downdraw-Glaszuges bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1,5 m/min. Der Durchmesser der Sprühdüse liegt bei 0,43 mm, der Druck der Zerstäuberluft bei 5 bar. Die Polymerlösung wird mit einem Druck von 0,3 bar der Düse zugeführt mit einem Durchfluß von 12 ml/min bei einer zu besprühenden Glasbandbreite von 1 m.

Die Trocknung erfolgt im Luftstrom innerhalb von 20 s. Die Schichtdicke beträgt zwischen 5 und 6 μm .

In der Kantenbearbeitung werden die Scheiben mehrere Minuten lang kaltem Wasser ausgesetzt, das im Kantenbereich mit einem Strahl von ca. 2 bar Druck auf die Scheibe gelangt und die ganze Oberfläche überspült. Die Schutzschicht bleibt unbeeinflusst.

Die Entschichtung erfolgt durch Waschen der Scheibe in Isopropanol bei 50°C mit Ultraschallunterstützung bei einer Dauer von 3 min.

6. Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 130.000 g/mol) als Walzlösung

Verwendet wird ein Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von ca. 130.000 g/mol in einem Hydrolysegrad von 97%. Dieser besitzt in 4%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von $18 \pm 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Für die Verarbeitung wird eine 20%ige Lösung eingesetzt. Diese wird folgendermaßen hergestellt. 1 Gewichtsanteil Polymerpulver wird in 4 Teile kaltes deionisiertes Wasser eingetragen. Die Suspension wird unter Rühren im Wasserbad auf > 90°C bis zum vollständigen Lösen erwärmt. Nachdem sich alles gelöst hat, wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die beidseitige Beschichtung auf AF 37 Glas (Dicke 0,7 mm) erfolgt durch Walzen der kalten und damit hochviskosen Polymerlösung im Bereich zwischen den Borten bei einer zu beschichtenden Glasbandbreite von 1 m.

Getrocknet wird durch die Bestrahlung mit Gasinfrarot-Strahlern, um eine schnelle Trocknung (< 60 s) zu erreichen. Die Schichtdicke beträgt zwischen 10 und 12 μm . Die Entschichtung erfolgt durch achtminütiges Waschen mit deionisiertem Wasser ($\text{pH} = 13$, eingestellt mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) bei einer Temperatur von 60°C).

7. Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 150.000 g/mol) als Walzlösung

Verwendet wird ein Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von ca. 150.000 g/mol und einem Hydrolysegrad von 99%. Dieser besitzt in 4%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von $28 \pm 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Für die Verarbeitung wird eine 10%ige Lösung eingesetzt. Diese wird folgendermaßen hergestellt. 1 Gewichtsanteil Polymerpulver wird in 9 Teile kaltes deionisiertes Wasser eingetragen. Die Suspension wird unter Rühren im Wasserbad auf > 90°C bis zum vollständigen Lösen erwärmt. Nachdem sich alles gelöst hat, wird un-

ter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die beidseitige Beschichtung auf AF 37 Glas (Dicke 0,7 mm) erfolgt durch Walzen der kalten und damit hochviskosen Polymerlösung im Bereich zwischen den Borten bei einer zu beschichtenden Glasbandbreite von 1 m.

Getrocknet wird durch die Bestrahlung mit Gasinfrarot-Strahlern, um eine schnelle Trocknung (< 60 s) zu erreichen. Die Schichtdicke beträgt zwischen 8 und 10 µm. Die Entschichtung erfolgt durch Waschen (ca. 8 min) mit TMAH-Lösung (TMAH = Tetramethylammoniumhydroxid) mit pH = 13 und einer Temperatur von 60°C.

8. Verwendung eines Polyvinylalkohols (MG = 150.000 g/mol) als Tauchlösung

Verwendet wird ein Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von ca. 150.000 g/mol und einem Hydrolysegrad von 99%. Dieser besitzt in 4%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 28 ± 1 mPa · s. Für die Verarbeitung wird eine 5%ige Lösung eingesetzt. Diese wird hergestellt durch die kalte Suspension von einem Teil Polymer mit 19 Teilen deionisiertem Wasser, die anschließend bis zur klaren Lösung bei 90°C unter Rühren geheizt wird. Zum Abkühlen auf Raumtemperatur wird weitergerührt.

Die beidseitige Beschichtung auf AF 37 Glas (Dicke 0,7 mm) erfolgt durch Tauchen der Glasscheiben in die kalte Polymerlösung, wodurch Schichtdicken im Bereich von 8 µm erzielt werden.

Getrocknet wird im IR Ofen mit Infrarot-Dunkelstrahlern ca. 2 min bei einer Oberflächentemperatur der Strahlerfelder von ca. 250°C. Das Waschen erfolgt ultraschallgestützt in heißem deionisiertem Wasser bei 70°C.

Bezugszeichen

- 11 Ziehschacht
- 12 Glasband
- 13 Beschichtungsmodul
- 14 Umlenkeinheit
- 15 Auslegetisch
- 21 metallisierte LDPE-Folie
- 22 Glasscheibe
- 23a, b Grundplatte
- 24 Deckplatte
- 31 Schleifrad
- 32 Glasscheibe
- 33 Wasserstrahl
- 34 Wasser
- 41 Ultraschallbecken
- 42 Glasscheibe

Patentansprüche

1. Verfahren zum Anbringen einer wiederablösbaren Beschichtung mit mindestens einer Schicht aus Polyvinylalkohol auf Glassubstrate, insbesondere Displaygläser, als Schutzschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß Polyvinylalkohol mit einer mittleren Molekülmasse 55.000 g/mol und einem Hydrolysegrad $\geq 95\%$ verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit Wasser einer Temperatur $T \geq 50^\circ\text{C}$ wieder abgelöst wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyvinylalkohol einer mittleren Molekülmasse ≥ 150.000 g/mol verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyvinylalko-

hol mit einem Hydrolysegrad $\geq 97,5\%$ verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine 1 bis 30%ige Polyvinylalkohollösung in Wasser verwendet wird.

6. Verfahren zum Anbringen einer wiederablösbaren Beschichtung mit mindestens einer Schicht aus einem Polymer auf Glassubstrate, insbesondere Displaygläser, als Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer verwendet, das in polaren organischen Lösungsmitteln lösbar ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer verwendet, das in Alkoholen, Ketonen oder Estern lösbar ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyacrylat oder Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat-Copolymer oder Polyvinylcaprolactam verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung durch Waschen mit einem polaren organischen Lösungsmittel entfernt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung durch Waschen mit Alkohol oder Keton oder Ester oder einer wäßrigen Lösung eines solchen Lösungsmittels entfernt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung durch Waschen mit Isopropanol oder Ethanol oder einer wäßrigen Lösung von Isopropanol oder Ethanol wieder abgelöst wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht unmittelbar nach der Herstellung des Glassubstrates auf demselben aufgebracht wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht eine Dicke von 0,1 bis 100 µm aufweist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht durch Tauchen aufgetragen wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht durch Walzen aufgetragen wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht durch Sprühen aufgetragen wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht im High Volume Pressure (HVP)-Verfahren aufgespritzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht noch am Glaszug aufgespritzt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht infrarotunterstützt getrocknet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Polymerschicht in einem Heißluft-Schwebetrockner getrocknet wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschen ultraschallunterstützt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß genau eine Polymerschicht aufgebracht wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Polymerschichten aufgetragen werden, die sich in ihrer Wasser-

löslichkeit dahingehend unterscheiden, daß die direkt auf dem Glassubstrat aufgetragene Schicht löslicher ist als die darüberliegende Schicht.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine Schicht aus Polyvinylalkohol auf das Glassubstrat aufgetragen wird und darüber eine Schicht aus einem in polaren organischen Lösungsmitteln lösliches Polymer. 5

25. Displayglas, dadurch gekennzeichnet, daß es vor, während oder nach Transport und/oder vollständiger Bearbeitung nicht poliert worden ist. 10

26. Displayglas, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine wiederablösbare Polymerschicht aufweist und diese mindestens eine Polymerschicht sich in Wasser einer Temperatur 50°C oder einem polaren organischen Lösungsmittel oder einer Mischung aus Wasser und polaren organischen Lösungsmittel auflöst. 15

27. Elektronisches Gerät, das Displayglas aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß das Displayglas vor, während oder nach dem Transport und/oder vollständiger Bearbeitung nicht poliert worden ist. 20

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

EPM TC 1700
FINAL SEARCH DATE 4-16-03
DELIVER TO GOVT DATE 4-17-03

Fig. 2

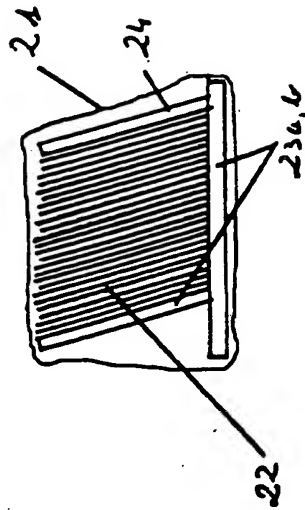


Fig. 4

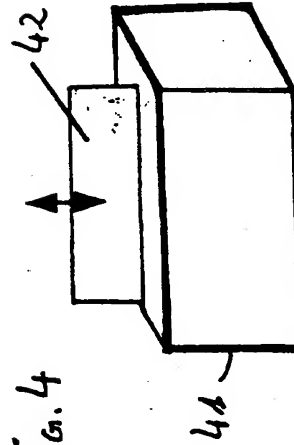


Fig. 1

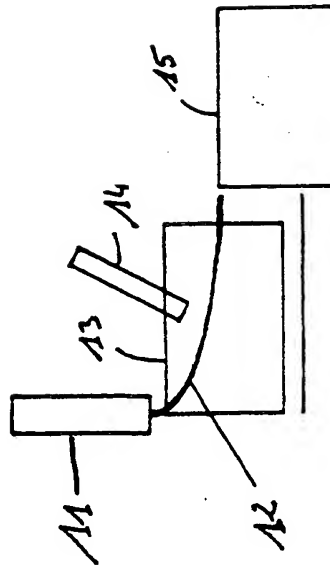


Fig. 3

